

A SUPPLEMENTARY explanation of relevance of the prior art document, **Japanese Patent Application Laid-Open No.H04-358076**, to the US patent application no.10/500,317

---

The US counterpart patent, US 5,185,132 does not include Figs. 4 and 5 in H04-358076. Said Figs. 4 and 5 show another reactor (50) for forming a film on a sheet-like substrate (59). The reactor (50) comprises a discharge housing (51), an inlet pipe (52), an outlet pipe (53), a powered electrode (54) and an earthed electrode (55). The discharge housing (51) has a duct (57) for A gas and a duct (58) for B gas. The inlet pipe (52) has a double-pipe structure. A discharge space (56) is formed between the electrodes (54) and (55).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-358076

(43) 公開日 平成4年(1992)12月11日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 16/50

C 2 3 F 4/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7325-4K

A 7179-4K

審査請求 有 請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平2-400919

(22) 出願日 平成2年(1990)12月7日

(31) 優先権主張番号 特願平1-318260

(32) 優先日 平1 (1989)12月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

東京都千代田区永田町2丁目5番2号

(72) 発明者 堀池 靖浩

広島県広島市東区光が丘10番7-603 シ

ヤトープラン

(72) 発明者 岡崎 幸子

東京都杉並区高井戸東2-20-11

(72) 発明者 小駒 益弘

埼玉県和光市下新倉843-15

(72) 発明者 平川 雅弘

大阪府茨木市下穂積4丁目14 B-313

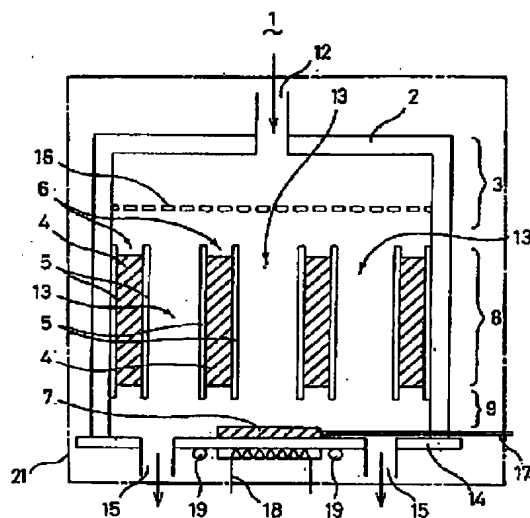
(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 大気圧プラズマ反応方法とその装置

(57) 【要約】

〔構成〕互いに平行配置した2枚以上の電極の表面に固体誘電体を配設した誘電体被覆電極を有する反応容器に、希ガスと反応性ガスを混合して導入し、大気圧下にプラズマ励起させた後に、活性種をプラズマ下流に輸送して、基板表面を処理する。

〔効果〕真空系の形成のための装置および設備が不要となり、コストの低減を可能とし、しかも大気圧下での表面処理を実現することができる。また、装置の構造および構成が簡単であることから、大面積基板の表面処理も容易となる。基板の材質および大きさに係わりなく、所望の表面処理を行うことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】互いに平行配置した2枚以上の電極の表面に固体誘電体を配設した誘電体被覆電極を有する反応容器に、希ガスと反応性ガスを混合して導入し、大気圧下にプラズマ励起させた後に、活性種をプラズマ下流に輸送して、基板表面を処理することを特徴とする大気圧プラズマ反応方法。

【請求項2】ハロゲン原子を有する反応性ガスを用いて表面改質する請求項1記載の大気圧プラズマ反応方法。

【請求項3】希ガスと反応性ガスとの混合ガスを反応容器内に導入するガス導入部、互いに平行配置した2枚以上の電極の表面に固体誘電体を配設した誘電体被覆電極を、基板に対して垂直配備した大気圧プラズマ生成部およびこの大気圧プラズマ生成部のプラズマ生成域の下流で基板表面を処理する表面処理部からなることを特徴とする大気圧プラズマ反応装置。

【請求項4】1/10気圧までに減圧する隔離容器を設けてなる請求項3記載の大気圧プラズマ反応装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、大気圧プラズマ反応方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、大気圧下で安定なグロー放電プラズマを生じさせるとともに、この大気圧プラズマにより生成した活性種を下流に輸送して、大面積基板にも表面改質および/または薄膜形成を行うことのできる大気圧プラズマ反応方法とその装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、低圧グロー放電プラズマによる成膜法や表面改質法が広く知られており、産業的にも様々な分野に応用されてきている。この低圧グロー放電プラズマによる表面改質法としては、ハロゲン原子やシリコン原子を含んだ反応性ガスのプラズマ化によって、エッチングやアモルファスシリコンの薄膜形成を行う、いわゆるプラズマエッチング法やプラズマ堆積法が知られている。

【0003】このようなプラズマエッチング法や堆積法については、たとえば、真空容器内において、フロンガス等の炭化フッ素のプラズマでシリコンや酸化シリコン膜をエッチングするものや、シランガスまたはこれと酸素やアンモニアガスの混合ガスをプラズマ励起して、シリコン基板またはガラス基板上にアモルファスシリコン膜、酸化シリコン膜あるいは窒化シリコン膜を堆積させるものなどがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来より知られている低圧グロー放電プラズマによる表面処理方法は、いずれも $1 \times 10^{-3} \sim 1$  Torr程度の真空下での反応となるために、この低圧条件形成の装置および設備が必要であり、また大面積基板の処理は難し

く、しかも製造コストが高価なものとならざるを得ないという欠点があった。この発明の発明者の一人は、このような欠点を克服するために、希ガスと混合して導入したモノマー気体を大気圧下にプラズマ励起させて、基体表面を処理するプラズマ反応法をすでに提案しており、その実施により優れた特性と機能を有する表面を実現している。しかしながら、この方法によっても基体表面の処理には限界があり、特に基体ガスが金属または合金の場合においては、大気圧下でアーク放電が発生して処理が困難となる他、処理面積が電極面積で決定されるため、大面積処理は難しいという問題があった。

【0005】この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、すでに提案した反応法をさらに発展させて、基体が金属または合金の場合においても、また大面積基板の場合においても、アーク放電を生ずることなく、反応活性が大きく、しかも大気圧下で安定なプラズマを得ることのできる大気圧プラズマ反応方法とその装置を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、互いに平行配置した2枚以上の電極の表面に固体誘電体を配設した誘電体被覆電極を有する反応容器に、希ガスと反応性ガスを混合して導入し、大気圧下にプラズマ励起させた後に、活性種をプラズマ下流に輸送して基板表面を処理することを特徴とする大気圧プラズマ反応方法を提供する。

【0007】またこの発明は、希ガスと反応性ガスとの混合ガスを反応容器内に導入するガス導入部、互いに平行配置した2枚以上の電極の表面に固体誘電体を配設した誘電体被覆電極を、基板に対して垂直配備した大気圧プラズマ生成部およびこの大気圧プラズマ生成部のプラズマ生成域の下流で基板表面を処理する表面処理部からなることを特徴とする大気圧プラズマ反応装置をも提供するものである。

【0008】この発明の大気圧プラズマ反応方法とその装置においては、反応性ガスに希ガスを混合した混合ガスを用い、かつ固体誘電体を電極に配設した誘電体被覆電極を基板に対して垂直配置するとともに、基板を支持し、表面処理する表面処理部を大気圧プラズマ生成部のプラズマ生成域の下流に設けることによって、大気圧下で安定なグロー放電と大面積基板の表面処理が可能となる。基板が金属または合金の場合でも、安定なグロー放電が得られ、また大面積基板の場合にも、表面処理を確実に行うことができる。

## 【0009】

【実施例】以下、図面に沿って実施例を示し、この発明の大気圧プラズマ反応方法とその装置についてさらに詳しく説明する。図1は、この発明の大気圧プラズマ反応装置の一実施例を例示した断面図である。

【0010】この例に示したように、この発明の装置

は、希ガスと反応性ガスとの混合ガス(1)を、大気圧に保持したテフロン板等からなる反応容器(2)内に導入するガス導入部(3)、互いに平行配置した2枚以上の電極(4)の表面に固体誘電体(5)を配設した誘電体被覆電極(6)を基板(7)に対して垂直配備した大気圧プラズマ生成部(8)およびこの大気圧プラズマ生成部(8)のプラズマ生成域の下流で基板(7)を支持し、生成した活性種で表面処理する表面処理部(9)の構成を有している。

【0011】一般的には、大気圧下でグロー放電は容易には生じない。高電圧を印加することによりアーク放電が発生しやすく、このため、基板の表面処理は困難となる。しかしながら、この発明においては、反応性ガスに希ガスを混合した混合ガス(1)を用い、かつ固体誘電体(5)を電極(4)に配設した誘電体被覆電極(6)を電極(4)に配設した誘電体被覆電極(6)を基板(7)に対して垂直配置するとともに、基板(7)を支持し、表面処理する表面処理部(9)を大気圧プラズマ生成部(8)のプラズマ生成域の下流に設けることによって、大気圧下で安定なグロー放電を可能としている。基板(7)が金属または合金の場合でも、安定なグロー放電が得られ、また大面積板の場合にも、電極(4)の面積に影響されずに、確実な表面処理を行うことができる。もちろん、基板(7)がセラミックス、ガラス、プラスチック、ゴム等の場合にも、安定なグロー放電が得られ、大面積の表面処理を行うことができる。

【0012】希ガスと反応性ガスとの混合ガス(1)を大気圧下でプラズマ励起する大気圧プラズマ生成部(8)に設けた誘電体被覆電極(6)の構造について例示したものが図2である。この例においては、平行平板状の接地電極(41)および高周波電極(42)を2対ずつ互いに平行配置した合計4枚の電極を用いている。高周波電極(42)には、整合器(10)を介して、高周波電源(11)から高周波電界を印加するようにしている。これらの電極(41)(42)の各々の両側面には、固体誘電体(5)を設けている。固体誘電体(5)の材質としては、ガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性のものを例示することができる。

【0013】このような誘電体被覆電極(6)を用いて、グロー放電により希ガスと反応性ガスとの混合ガスを励起し、高エネルギーのプラズマを形成させる。このプラズマの形成は、高周波電源(11)からの高電圧の印加により行う。この際に印加する電圧は、基板表面の性状や表面処理時間に応じて適宜なものとすることができる。

【0014】電極の数については特に制限はなく、2枚以上であればよい。また、電極(41)(42)の材質については、格別の制限はなく、ステンレス等の適宜なものとすることができる。図1に例示したように、希ガスと反応性ガスとの混合ガス(1)は、反応容器(2)

に設けたガス導入部(12)から反応容器(2)内に導入し、空間(13)を介して、大気圧プラズマ生成部(8)で均一に拡散する。反応生成物ガス、反応性ガスの未反応ガス、希ガス等は、反応容器(2)に結合した基板支持台(14)に設けた排気口(15)から排出する。

【0015】大気圧下において、より安定なプラズマを得るためには、誘電体被覆電極(6)の近傍のプラズマ生成域に希ガスと反応性ガスとの混合ガス(1)を均一に拡散供給することが好ましい。このために、この例においては、ガス導入部(3)に多孔板(16)を設けてもいる。また、基板支持台(14)には、熱電対等の基板(7)の温度を測定する温度センサ(17)、基板(7)を加熱する加熱用ヒータ(18)、基板(7)を冷却する水冷パイプ(19)を設けてもいる。これらの手段は、適宜に配設することができる。

【0016】混合ガス(1)については特に制限はないが、使用する希ガスとしては、He、Ne、Ar等の単体または混合物を適宜に用いることができる。アーク放電を防止し、安定なグロー放電を得るためには、質量の軽いHeを用いるのが好ましい。また、希ガスと混合して導入する反応性ガスについては、シラン(SiH<sub>4</sub>)、ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)等のシリコン水素化合物、またはCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、あるいはSF<sub>6</sub>等のハロゲン化炭化水素、SiCl<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>や他の官能基を有する、もしくは有しない炭化水素類などの任意のものを用いることができる。また、複数種などの反応性ガスを混合して用いることもできる。さらに、使用する反応性ガスによっては、反応促進用のハロゲン、酸素、水素などをさらに混入してもよい。希ガスと反応性ガスの混合比についても格別の制限はないが、希ガス濃度を約65%以上、特に90%以上とすることが好ましい。

【0017】反応に用いるこれらのガスを大気中に放出すると、火災や人体への悪影響等の安全面に問題が生ずる場合がある。これを回避するためには、ガスの無毒化を行うことが必要となる。また、Heなどのガスは高価であるため、回収して再使用することが好ましい。これらの点を考慮して、この発明においては、プラズマ反応系を大気と隔離する反応容器(2)とは別の容器(21)で覆うことができる。隔離容器(21)に接続したポンプ等の適宜な排気手段により、約0.5~0.1気圧程度に減圧することができる。なお、このときの放電機構は、大気圧下の放電機構と同様となる。

【0018】使用する反応性ガスの種類と反応条件によって、プラズマ重合膜、堆積膜、プラズマ改質膜や、プラズマエッチング表面等を得ることができる。図3は、この発明の大気圧プラズマ反応装置の別の例を示した斜視図である。この例においては、凸状の反応容器(2)の内部に、固体誘電体(5)を電極(4)のひとつの側

面に配設した、基板(20)の幅方向に長い一対の誘電体被覆電極(6)を設けており、基板(20)を矢印(x)および/または矢印(y)方向に走査するようにしている。このようにして、基板(20)が大面積基板の場合にも、その表面を確実に処理するようにしている。この装置を用いて表面処理する際には、より均一な処理表面が得られるように、基板(20)を矢印(x)(y)の両方向に走査することが好ましい。この場合にも、ガス大気中の拡散を防止するために、装置全体を反応容器(2)とは別の隔離容器で覆うことができる。ポンプ等の適宜な排気手段により、およそ0.5~0.1気圧程度まで減圧することができる。なお、このときの放電機構も大気圧下の放電と同様となる。

【0019】図4および図5は、図3の例の変形型の装置を示している。この装置は、直線吹き出し型成膜装置(50)を構成している。この直線吹き出し型成膜装置(50)は、箱状の放電部(51)の閉塞上部一端に二重管構造のガス供給管(52)を、上部他端に排気管(53)を接続し、開放下端側に、細板状の電極平面にガラス等の誘電体を積層した一対の高圧電極(54)及び接地電極(55)を、図示しない絶縁材セパレータを介して複数対向配置して放電空間(56)を形成している。

【0020】放電部(51)内は、ガス供給管(52)からのAガスとBガスを個別に供給できるようAガス用ダクト(57)及びBガス用ダクト(58)の二重ダクト構成とし、放電空間(56)で混合され所要の反応ガスとなるようにしている。この大気圧に保たれている放電空間(56)内に反応ガスが導入され、高圧電極(54)と接地電極(55)間に所要の電圧を印加することにより、グロー放電によって反応ガスのプラズマ励起が発生して、高圧電極(54)と接地電極(55)に対向させて配置したシート材(59)表面に反応ガス種類に応じた薄膜を成膜することができる。

【0021】また、放電空間(56)より噴出した反応後の排気ガスは、放電部(51)開放下端に設けたスカートで反転し放電部(51)内壁とBガス用ダクト(58)間を上昇し、放電部(51)上部端の排気管(53)より導出されて、回収される。そして不活性ガスは再利用される次に、表面処理の具体例を説明する。

#### 【0022】処理例1

一辺が30mmの正方形の4枚の平板電極を用い、電極間距離を4mmとして、平行配置したガラス板被覆電極を大気圧プラズマ生成部に設けた図1に例示の装置に、誘電体被覆電極の下端から1cm離して、1cm<sup>2</sup>の単結晶シリコン(100)と熱酸化膜とを各々配置した。これらの基板を100℃に加熱し、CF<sub>4</sub>中へのO<sub>2</sub>の濃度を変化させて、プラズマエッチングを行った。尚、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>の全流量を25sccmに一定に保持し、Heの流量を4×10<sup>3</sup>sccmとした。また、13.56MHzの高周波電力を7

0Vとした。この結果を示したものが図6である。

【0023】単結晶シリコンおよび熱酸化膜がエッチングされた。そのエッチング速度は、(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>)/O<sub>2</sub>比で約2.5の時に、シリコン(Si)も酸化膜(SiO<sub>2</sub>)もエッチング速度が最大になることが確認された。なお、このエッチング中に、アーク放電は発生せず、安定な大気圧下でのグロー放電が生じ、活性の高いプラズマが得られた。

#### 【0024】処理例2

基板温度を20℃にした他は、処理例1と同様の条件にして、単結晶シリコンおよび熱酸化膜のエッチングを行った。この結果を示したのが図7である。単結晶シリコンおよび熱酸化膜がエッチングされた。また、図6との対比からも明らかなように、シリコン(Si)のエッチング速度は基板温度により大きく変化しないが、酸化膜(SiO<sub>2</sub>)のエッチング速度は大幅に減少し、Si/SiO<sub>2</sub>の選択比が15倍以上向上することが確認された。

【0025】なお、この場合にも、エッチング中に、アーク放電は発生せず、安定な大気圧下でのグロー放電が生じ、活性の高いプラズマが得られた。

#### 処理例3

流量比 (CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>)/O<sub>2</sub>を3に保ち、基板温度を変化させて、単結晶シリコンおよび熱酸化膜のエッチング速度を測定した。この結果を示したものが図8である。

【0026】単結晶シリコンおよび熱酸化膜がエッチングされた。この図8からも明らかなように、Si/SiO<sub>2</sub>の選択比は、基板を冷却するにつれて、著しく大きくなることが確認された。この場合にも、エッチング中に、安定な大気圧下でのグロー放電が生じ、活性の高いプラズマが得られた。アーク放電は発生しなかった。

#### 【0027】処理例4

処理例3と同様の条件にし、今度は、誘電体被覆電極に対する基板の位置を変化させて、シリコン(Si)および酸化膜(SiO<sub>2</sub>)のエッチング速度を測定した。なお、この場合の基板位置は、処理例1~3における基板の位置からさらに離れたものである。図9はその結果を示したものである。

【0028】エッチング速度は、シリコン(Si)および酸化膜(SiO<sub>2</sub>)ともに、誘電体被覆電極から離れるにしたがって低下していくが、30mm離れても有効なエッチング速度が得られることが確認された。この発明は、以上の例によって限定されるものではない。反応容器の形状大きさおよび材質、誘電体被覆電極の構造および構成、希ガスおよび反応性ガスの種類や流量、印加電力の大きさ、また、基板温度、誘電体被覆電極からの基板の配置距離等の細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

【0029】また、反応性ガスや反応生成物の排気と処

理およびHeなどの希ガス回収のために、減圧する場合にも、そのときの放電機構は大気圧下と同様の放電機構となる。

# 【0030】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、従来からの低圧グロー放電プラズマ反応法に比べて、真空系の形成のための装置および設備が不要となり、コストの低減を可能とし、しかも大気圧下での表面処理を実現することができる。また、装置の構造および構成が簡単であることから、大面積基板の表面処理も容易となる。基板の材質および大きさに係わりなく、所望の表面処理を行うことができる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の大気圧プラズマ反応装置の一実施例を例示した断面図である。

【図2】誘電体被覆電極の構造を例示した斜視図である。

【図3】この発明の大気圧プラズマ反応装置の別の例を例示した斜視図である。

【図4】この発明の反応装置のさらに別の例を示した斜視図である。

【図5】図4に示した装置の断面図である。

【図6】

【図7】各々、基板温度100℃および20℃におけるS1およびS1O<sub>2</sub>のエッチング速度とCF<sub>4</sub>中のO<sub>2</sub>濃度との関係を示した相関図である。

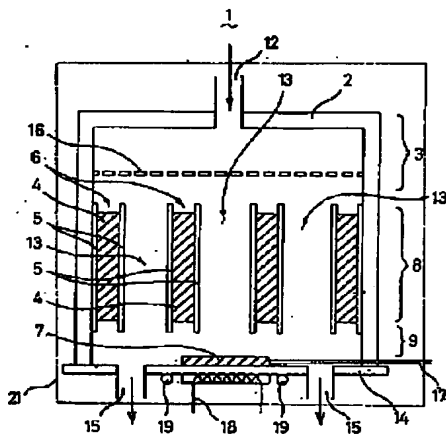
【図8】S1およびS1O<sub>2</sub>のエッチング速度と基板温度との関係を示した相関図である。

【図9】S1およびS1O<sub>2</sub>のエッチング速度と基板の配置位置との関係を示した相関図である。

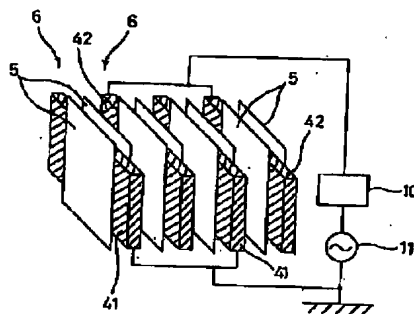
# 【符号の説明】

- |        |               |
|--------|---------------|
| 1      | 混合ガス          |
| 2      | 反応容器          |
| 3      | ガス導入部         |
| 4      | 電極            |
| 5      | 固体誘電体         |
| 6      | 誘電体被覆電極       |
| 7, 20  | 基板            |
| 8      | 大気圧プラズマ生成部    |
| 9      | 表面処理部         |
| 10     | 10 整合器        |
| 11     | 11 高周波電源      |
| 12     | 12 ガス導入口      |
| 13     | 13 空間         |
| 14     | 14 基板支持台      |
| 15     | 15 排気口        |
| 16     | 16 多孔板        |
| 17     | 17 温度センサ      |
| 18     | 18 加熱用ヒータ     |
| 19     | 19 水冷パイプ      |
| 21     | 21 隔離容器       |
| 41     | 41 接地電極       |
| 42     | 42 高周波電極      |
| 50     | 50 成膜装置       |
| 51     | 51 放電部        |
| 52     | 52 ガス供給管      |
| 53     | 53 排気管        |
| 54     | 54 高圧電極       |
| 55     | 55 接地電極       |
| 56     | 56 放電空間       |
| 57, 58 | 57, 58 ガス用ダクト |
| 59     | 59 シート材       |

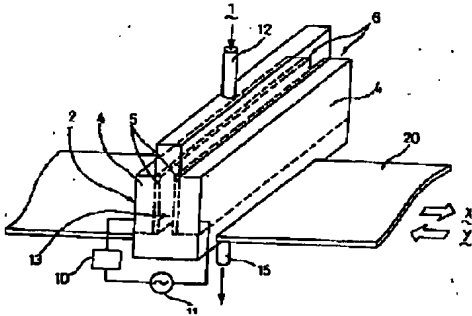
【図1】



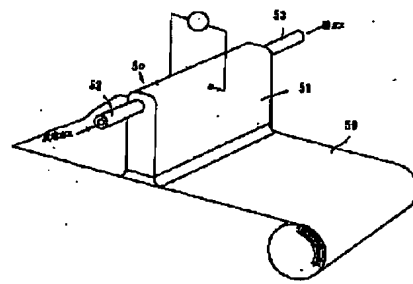
【図2】



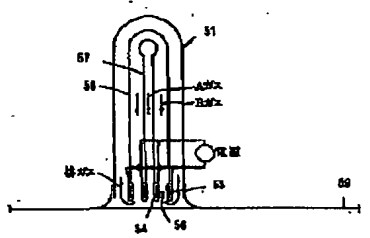
【図3】



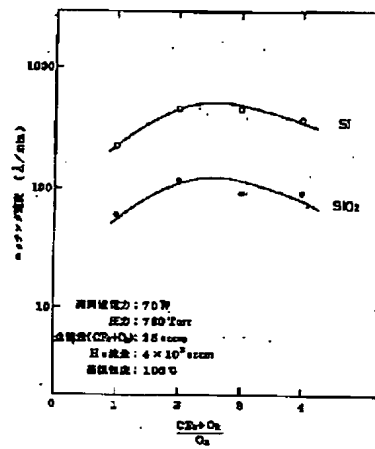
【図4】



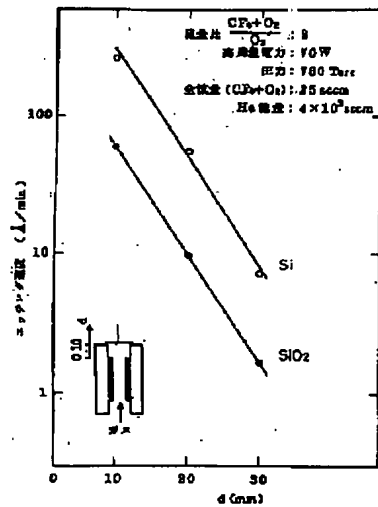
【図5】



【図6】



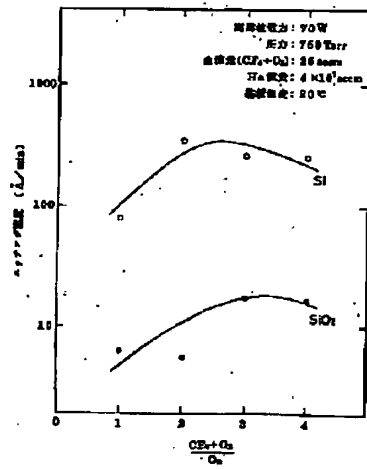
【図9】



(7)

特開平4-358076

【図7】



【図8】

